

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-033234

(43)Date of publication of application : 17.02.1986

(51)Int.Cl.

B01J 23/92
B01J 23/94
B01J 27/28
// C07C 47/22

(21)Application number : 59-152651

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1984

(72)Inventor : SARUMARU KOHEI
SHIBANO TAKESHI
ISHII YOICHI
YAMAMOTO ETSUJI

(54) REGENERATING METHOD OF CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To restore efficiently the catalytic performance and to stabilize the catalytic activity for a long period by heating an Mo-Bi plural oxide catalyst, whose catalytic performance is deteriorated, at 380W540° C in the atmosphere consisting essentially of air.

CONSTITUTION: An Mo-Bi plural oxide catalyst, which is used in the manufacture of acrolein and methacrolein by the gaseous-phase catalytic oxidation respectively of propylene and isobutene and whose catalytic performance is deteriorated, is introduced into an atmosphere consisting essentially of air. The catalyst is heated at 380W540° C in said atmosphere to restore at least partially the deteriorated catalytic performance. In addition, time of heating is regulated to at least 12hr at <500° C heating temp., or preferably to 24hr, and regulated to at least 2hr, or preferably to from ten-odd hours to several hours at ≥500° C heating temp.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特許公報(B2)

平5-29502

⑮ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑳ 公告 平成5年(1993)4月30日
 B 01 J 23/94 Z 8017-4G
 27/28 Z 6750-4G
 38/12 B 8516-4G
 // C 07 B 61/00 3 0 0 A 9049-4H
 C 07 C 47/22

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 触媒の再生法

⑰ 特 願 昭59-152651

⑱ 公 開 昭61-33234

⑲ 出 願 昭59(1984)7月23日

㉑ 昭61(1986)2月17日

⑳ 発 明 者 猿 丸 浩 平 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315 三菱油化株式会社中央
 研究所内
 ㉒ 発 明 者 芝 野 毅 三重県四日市市東邦町1 三菱油化株式会社四日市事業所
 内
 ㉓ 発 明 者 石 井 洋 一 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315 三菱油化株式会社中央
 研究所内
 ㉔ 発 明 者 山 本 悦 二 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315 三菱油化株式会社中央
 研究所内
 ㉕ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉖ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
 審 査 官 中 田 と し 子
 ㉗ 参 考 文 献 特公 昭37-15762 (JP, B1)

1

2

㉘ 特許請求の範囲

1 プロピレンまたはイソブテンの気相接触酸化
 によつてアクロレインまたはメタクロレインをそ
 れぞれ製造する工程に使用して触媒性能の劣化し
 たMo-Bi-Fe系多元酸化物触媒であつて、触媒
 性能の劣化が触媒の有する表面積に対応した触媒
 粒子表面付近でのモリブデンの減少によつて主と
 して生じたものを、実質的に空気からなる雰囲気
 中で、380℃～540℃の温度において加熱して触媒
 粒子内部のモリブデンを触媒粒子表面付近へ拡散
 させることによつて、劣化した触媒性能を少なく
 とも部分的に回復させることを特徴とする、触媒
 の再生法。

2 加熱を、500℃未満の温度で少なくとも12時
 間行なう、特許請求の範囲第1項の方法。

3 加熱を、500℃以上の温度で少なくとも2時
 間行なう、特許請求の範囲第1項の方法。

4 気相接触酸化が触媒を固定床として使用する
 ことによつて行なわれ、再生のための加熱を触媒

が該固定床として存在する状態で行なう、特許請
 求の範囲第1～3項のいずれか1項の方法。

発明の詳細な説明

発明の背景

5 技術分野

本発明は、特定の反応、すなわちプロピレンま
 たはイソブテンの気相接触酸化によるアクロレ
 インまたメタクロレインの生成反応、に使用した
 Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒の再生法に関す
 る。

10 Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒はプロピレンか
 らアクロレイン、イソブテンからメタクロレイン
 等の選択酸化反応、プロピレンとアンモニアから
 アクリロニトリル、イソブテンとアンモニアから
 15 メタクリロニトリル等のアンモ酸化反応、ならび
 にブテンからブタジエン等の酸化脱水素反応、に
 対して有用な触媒であることは広く知られてお
 り、工業的にも用いられている。

これらの反応のうち、オレフィンのアルデヒド

への選択酸化反応とニトリルへのアンモ酸化反応とを比較すると、それぞれの反応の特性に基因して、前者は触媒を固定床として用いて260~360°C程度の反応温度で実施されることが多いのに対して、後者は触媒を流動床として用いて360~460°C程度の反応温度で実施されることが多いということができよう。

このような気相接触反応に供される触媒は比較的長時間使用されるものであり、触媒性能の劣化がある程度進んだ時点で経済的見地から使用済触媒は新しい触媒と交換される。使用済触媒は金属回収に供されることがふつうである。

これらの気相接触反応に使用されるMo-Bi-Fe系多元酸化物触媒の性能劣化は触媒上へのコークの析出に基因することは殆んどなくて、Moの昇華によるその損失によつて主として生じることはよく知られているところである。

先行技術

そのため、Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒を用いる工業プロセスでは、極力反応温度を下げることもおよび極力スチーム分圧を下げることも等のプロセスの配慮がなされているのであるが、劣化したMo-Bi系多元酸化物触媒の再生法も提案されている。すなわち、特開昭50-49201号、特公昭55-49541号および特開昭57-56044号各公報、米国特許第4052332号明細書、西ドイツ公開特許公報第3311521号および東ドイツ特許第137889号明細書に記載されたものである。

これらはいずれもアンモ酸化反応に使用した触媒を対象としたものと解されるが、これらがそのような触媒の再生を目的とするものであることはもつともなことで考えられる。触媒の劣化がMoの昇華に基因するものとすれば、アンモ酸化法は前記したように比較的高温で実施されるところより、Moの昇華は著るしい筈だからである。

そして、これらの再生法は、いずれも、触媒から昇華することにより損失したMoを何らかの方法によつて劣化触媒に再添加したあと熱処理を行なうか、あるいは損失したMoと共に他の触媒成分(Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni等)を劣化触媒に再添加したのち熱処理を行なう点に特徴を有しており、このような再生原理もまた触媒劣化の主要因がMoの昇華にあることを考えればよく理解できるところである。

しかしながら、これらの再生法は、本発明者らの知るところでは、工業的な実施の観点からは必ずしも十分に満足すべきものであるとは考え難い。

5 発明の概要 要 旨

オレフィンの不飽和アルデヒドへの選択酸化反応はこの種オレフィンの不飽和ニトリルへのアンモ酸化反応に比較すると反応温度が100°C程度低いことは前記したところであるが、本発明はこのような反応の差に着目して、損失Moの補給という再生原理を放擲して熱処理によつて再生を行なおうとするものである。

従つて、本発明による触媒の再生法は、プロピレンまたはイソブテンの気相接触酸化によつてアクロレインまたはメタクロレインをそれぞれ製造する工程に使用して触媒性能の劣化したMo-Bi-Fe系多元酸化物触媒であつて、触媒性能の劣化が触媒の有する表面積に対応した触媒粒子表面付近でのモリブデンの減少によつて主として生じたものを、実質的に空気からなる雰囲気中で、380°C~540°Cの温度において加熱して触媒粒子内部のモリブデンを触媒粒子表面付近へ拡散させることによつて、劣化した触媒性能を少なくとも部分的に回復させること、を特徴とするものである。

効 果

本発明によれば、加熱という簡単な処理によつて劣化触媒の触媒性能を回復させることができる。オレフィンの不飽和アルデヒドへの選択酸化反応は比較的低温で行なわれるからMoの損失も少ないであろうということは予想されえないことではないかも知れないとしても、この種触媒の劣化がMoの損失に因るものとしてその補給による再生法が提案されてきたことからすると、Moの補給なしで再生が行なえたということは思いがけなかつたことといえよう。

オレフィンの不飽和アルデヒドへの接触酸化は触媒を固定床として使用して行なわれることが多いことは前記したところであるが、本発明再生法は劣化触媒を固定床の状態にしておいたまゝで実施することができる。触媒固定床は加熱なしの冷却のための装置の配慮が施してあるから、劣化触媒の再生のための加熱はその装置を利

用して極めて簡単に行なうことができる。接触反応装置内で、固定床に在る劣化触媒を再生するこの態様は、再生工程自身が簡単であるばかりでなく、再生のための劣化触媒の取出しが不要になり、本発明再生法の利点は一層大きくなる。なお、本発明再生法は劣化触媒を接触反応装置から取出してから実施することもできることはいうまでもない。

再生触媒の触媒性能は、長時間安定である。

発明の具体的説明

基礎的検討

前述のように、オレフィンの不飽和アルデヒドへの選択酸化反応は比較的低温でなされるため、スチームの存在下においても数年間の反応使用により触媒から昇華することにより損失するMo量は全Mo含有量のせいぜい数%（以下、重量%）にしかすぎないことが実測された。

一方、触媒の製造時のMoの含有量が初期の反応性能に如何程の影響を与えるかを検討するため、Mo含有量だけの異なる触媒を数種類製造して触媒性能の検討を行なつたところ、最適Mo量の触媒の初期性能と最適Mo量から数年間の反応使用により損失した数%のMo量を差し引いたMo量を用いた触媒の初期性能とは極めて近似して劣化触媒程の性能低下は認められないことが実測された。

この一見矛盾した関係は、触媒表面組成をESCAにより分析することによつて容易に解明することができた。すなわち、触媒製造時に仕込みMo量を数%減少させても表面に存在するMo量は殆んど変わらないのに対し、長期間反応に使用した触媒ではフレッシュ触媒に対して10数%の表面Mo量の減少が観測されたのである。このことは劣化触媒からのMo損失量はわずか数%であるにもかかわらず、その損失が触媒粒子表面に偏在していること、すなわち表面近傍のMoのみが昇華したことを示している。

この事実は、アンモ酸化反応のように触媒が高温で使用される場合とは著しく様子を異にする点である。すなわち、アンモ酸化反応の場合のような高温であればMoの触媒粒子内拡散（固相拡散）速度は大であつて、Moの昇華によるMoの損失は粒子内のMoも大きく関与しているのに対し、本発明で対象とするような選択酸化反応では

より低温であるところよりMoの触媒粒子内拡散速度は小さくて相対的に表面層のMo昇華速度が大きく、その結果触媒粒子の表面から内部に向つてMo濃度の大きな勾配が存在することとなる。従つて、本発明で対象とするような選択酸化反応ではMoの損失量は全Mo量に対しわずか数%でしかすぎないが触媒性能は10数%のMoを損失した場合のような劣化を示すものと解明できたのである。

以上の基礎的検討結果から、オレフィンの不飽和アルデヒドへの選択酸化反応に使用した劣化触媒の再生には、外部からのMoの補給をしなくても高温熱処理によりMoの触媒粒子内拡散によつて触媒粒子内部から表面へのMoの補給を行なうことで十分であり、またそれが好ましいといえる。

再生処理

本発明による再生処理工程は、Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒を、非還元性でありかつ実質的に空気からなる雰囲気中で、380℃～540℃の温度で加熱することからなる。

加熱雰囲気が「実質的に空気からなる」ということは、雰囲気が完全に空気の組成のガス混合物のみからなる場合の外に少量の二酸化炭素、スチーム、窒素ガス等を含んでいてもよいこと、純酸素を追加してもよいこと、を意味するものである。Moの固相拡散速度に関しては、イオン半径の小さい方が大きな速度をとり得ることより、Moが高次の酸化物状態であることが好ましいから、上記の非酸化性ガス成分の「少量」の程度はこの観点から定まる。また、この「雰囲気」は、Moの還元が防止しうる程度に酸化性であればよいのであるから、空気が流通状態にある場合および滞留状態にある場合のいずれをも（勿論両者の併用をも）包含するものである。また、再生処理は劣化した触媒性能が少なくとも部分的に回復するまで行なうのであるから、このような回復状態が実現される限り加熱工程を通じてこの雰囲気を維持する必要はない。従つて、たとえば、加熱の前段のみをこの雰囲気で実施して後段を非還元性雰囲気中で実施することもできる。なお、Moの昇華防止の点から、加熱雰囲気が高温高濃度スチームの流通下であることは避けるべきである。

加熱温度は、380℃～540℃である。380℃未満

では十分なMoの触媒粒子内拡散が実現できないし、一方540℃より高い温度では触媒のシンタリングによる触媒活性低下が現われ始める。加熱温度は、再生処理中一定でなくてもよい。

再生のための加熱は、劣化した触媒性能が少なくとも部分的に回復されるまで行なう。ここで「触媒性能」は目的不飽和アルデヒドおよび不可避免的に生成する対応不飽和カルボン酸との合計収率で評価するのがよい。加熱は触媒性能が少なくとも部分的に回復されるまで行なうべきであるが、回復が最大限に認められるまで行なうことが望ましいことはいうまでもない。

加熱時間は、劣化の程度ないし希望する回復の程度によつて変化するが、一般に低温では長時間が必要であり、高温では短時間でよい。具体的には、たとえば、加熱温度が500℃未満の温度では少なくとも12時間、好ましくは少なくとも24時間、特に好ましくは数日間～数十日間、500℃以上では少なくとも2時間、好ましくは十数～数時間、である。

再生のための加熱は、劣化触媒を接触酸化反応装置から取出した状態で行なつても、該装置内に留めておいた状態で、特に固定床として、行なつてもよい。

加熱手段そのものは、粒状固体を所定温度に維持することができる任意のものであり得る。具体的には、たとえば、熱源として加熱気体（すなわち、加熱された「実質的に空気からなる雰囲気」）あるいは加熱固体表面に劣化触媒粒子を接触させることである。

Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒および反応

Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒およびそれを使用したオレフィンの不飽和アルデヒドへの選択酸化が周知であることは前記した通りである。

Mo-Bi-Fe系多元酸化物触媒は、一般的に、下式で概念的に表わすことができる。



ここでは、XはMo、BiおよびFe以外の金属ないしメタロイドあるいは非金属成分であつて、具体的にはCo、Ni、Mn、W、アルカリ金属、Ti、アルカリ土類金属、B、P、As、Si等であり、a、b、cおよびdはMo、Bi、FeおよびXの原子数を表わし、eはこれらの成分の酸化物状態によつて定まる値を表わす。このような多元酸化物

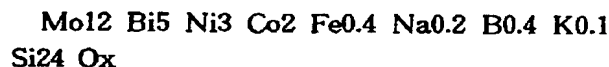
触媒の具体例は、たとえば、特開昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47-42813号、同48-1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号、同55-46374号、同55-45048号、同55-45256号、同57-50765号、同57-56373号、同58-4691号各公報に開示されている。

このような触媒を使用するプロピレンのクロロレインへのならびにイソブテンのメタクロレインへの選択酸化の具体例は、上記諸公報および特開昭59-76541号、同59-46132号、特公昭58-49535号、特開昭58-143843号各公報等の開示されている。触媒は、固定床で使用するが多い。なお、この反応は選択酸化といつても対応不飽和カルボン酸の副成が避け難いが、この対応不飽和カルボン酸も有用物である。

実験例

参考例 1

下記の組成比の触媒を常法に準じた方法で製造した。



但し、xは夫々の金属元素の酸化物状態により定まる値である。

この触媒50mlを用いて、プロピレンの選択酸化反応を実施した。反応は、ナイター浴付の内径21.2m/m、長さ500m/mのステンレス鋼管反応器を用い、原料組成としてプロピレン9mol%、スチーム30mol%、空気61mol%とし、反応浴温305℃、反応圧力1kg/cm²G、接触時間5.3秒で行った。得られた反応結果は、プロピレン添加率98.6%であり、クロレインとアクリル酸の合計収率は91.8%であつた。

参考例 2

上記触媒を多量に反応温度305℃～320℃の温度条件にて数年間使用した後、劣化触媒として抜出した。抜き出した触媒を十分に混合し、その混合品の一部を用いて参考例1と同様の反応を実施した。但し、反応浴温は320℃とした。

得られた結果は、プロピレン添加率98.3%であり、クロレインとアクリル酸の合計収率は88.6%であつた。

実施例 1

参考例2に示した抜き出し触媒混合品の一部を、

540℃にて3時間マツフル炉を用いて空気雰囲気下で熱処理した。

この処理された触媒を用いて、参考例2と同様の反応条件下にてプロピレン選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン転化率98.1%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は91.4%であつた。

実施例 2

参考例2に示した拔出し触媒混合品の一部を、470℃にて3日間ナイター浴付き流通炉にてSV10h⁻¹の条件下にて空気流通熱処理した。

この触媒を用いて、参考例2と同様の反応条件下にてプロピレンの選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン添加率98.3%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は91.0%であつた。

実施例 3

参考例2に示した拔出し触媒の混合品の一部を、410℃にて11日間の間ナイター浴付き流通炉にてSV10h⁻¹の条件下にて空気流通熱処理した。この触媒を用いて、参考例2と同様の反応条件下にてプロピレンの選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン転化率98.5%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は90.1%であつた。

実施例 4

参考例2に示した拔出し触媒の混合品の一部を、410℃にて30日間の間ナイター浴付き流通炉にて熱処理した。但し、空気の流通は昇温時のみ10h⁻¹で実施し、それ以降は流通を停止した。この触媒を用いて、参考例2と同様の反応条件下にてプロピレンの選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン転化率98.8%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は91.2%であつた。

比較例 1

参考例2に示した拔出し触媒の混合品の一部を、600℃にて4時間マツフル炉を用いて空気雰

囲気下で熱処理した。この触媒を用いて、参考例2と同様の反応条件下にてプロピレンの選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン転化率94.9%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は88.4%であつた。

比較例 2

参考例2に示した拔出し触媒の混合品の一部を、350℃にて10日間の間ナイター浴付き流通炉にてSV1h⁻¹の条件下にて空気流通熱処理した。この触媒を用いて、プロピレンの選択酸化反応を実施した。得られた結果は、プロピレン転化率98.5%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は88.9%であつた。

実施例 5

参考例1に示した触媒250mlを用いて、ナイター浴付きの内径20m/m、長さ2200m/mステンレス鋼管反応器にてプロピレンの選択酸化反応を長期間連続的に実施した。原料ガス組成はプロピレン10mol%、スチーム17mol%、空気73mol%であり、反応入口圧力1.0kg/cm²G、接触時間4.0秒であつた。反応開始時には反応浴温318℃でプロピレン転化率98.0%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は91.4%であつたが、数年間の連続運転の結果、反応浴温330℃でプロピレン転化率98.2%、アクロレインとアクリル酸の合計収率88.2%と触媒性能の劣化を示した。

次に、この触媒を反応管に充填したまま、ナイター浴温を450℃とし、7日間空気雰囲気下で保持した。

その後、上記反応条件下にて触媒性能を検討した結果、反応浴温325℃でプロピレン転化率98.1%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は91.0%であつた。更に、この回復された触媒性能の安定性を確認するため、約1年間連続運転を継続した。1年後の触媒性能は、反応浴温328℃でプロピレン転化率98.0%であり、アクロレインとアクリル酸の合計収率90.7%であつた。